

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-072528

(43)Date of publication of application : 27.03.1991

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

(21)Application number : 01-201170

(71)Applicant : NIPPON TELEGR &amp; TELEPH CORP &lt;NTT&gt;

(22)Date of filing : 04.08.1989

(72)Inventor : MATSUURA TORU  
ISHIZAWA MAKI  
HASUDA YOSHIAKI  
NISHI SHIRO

(30)Priority

Priority number : 63196022 Priority date : 08.08.1988 Priority country : JP

64 70495 24.03.1989

64 81604 03.04.1989 JP

01116085 11.05.1989 JP

JP

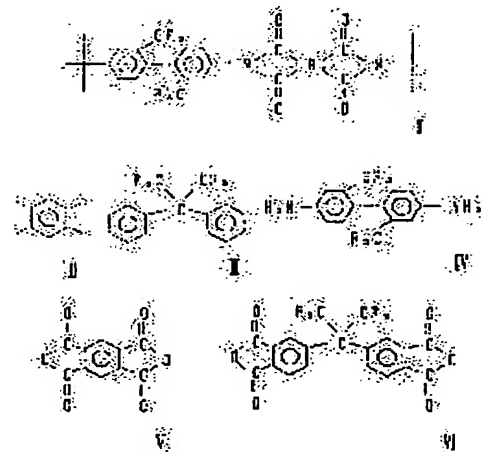
JP

## (54) FLUORINATED POLYIMIDE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a fluorinated polyimide having a coefficient of thermal expansion, a dielectric constant, and a refractive index respectively lower than those of conventional polyimides by introducing a fluoroalkyl group into an acid anhydride and a diamine.

**CONSTITUTION:** This fluorinated polyimide has repeating units of formula I (wherein R1 is a tetravalent organic group selected from those of formulas II, III, etc.) and is formed by reacting 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl of formula IV with a tetracarboxylic acid dianhydride selected from those of formulas V, VI, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-72528

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 73/10

識別記号  
NTF

庁内整理番号  
8830-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)3月27日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全11頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素ポリイミド及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-201170

⑰ 出 願 平1(1989)8月4日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)8月8日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-196022

㉑ 発 明 者 松 浦 徹 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

㉒ 発 明 者 石 沢 真 樹 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

㉓ 発 明 者 藤 田 良 紀 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

㉔ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉕ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外2名  
最終頁に続く

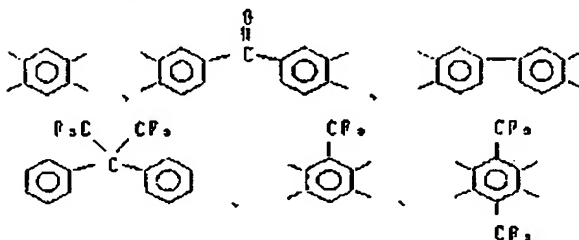
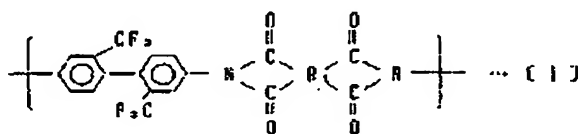
明 細 書

1. 発明の名称

含フッ素ポリイミド及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

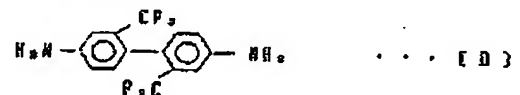
1. 下記一般式 I :



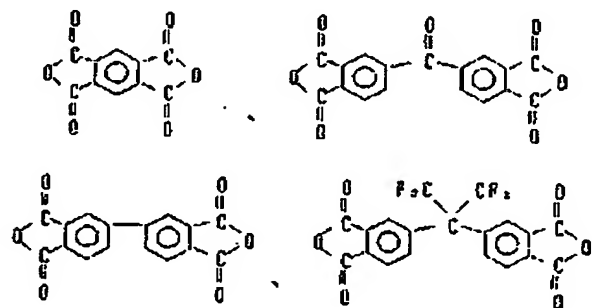
で表される基よりなる群から選択した4個の有機基を示す) で表される繰返し単位を持つ

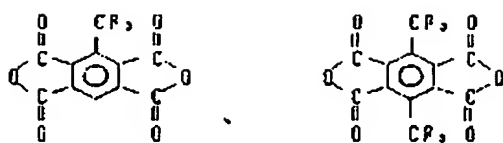
ことを特徴とする含フッ素ポリイミド。

2. 下記構造式 II :



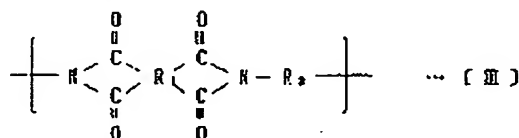
で表される2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルと、下記の構造式 :





で表されるテトラカルボン酸二無水物よりなる群から選択したテトラカルボン酸二無水物とを反応させることを特徴とする請求項1記載の含フッ素ポリイミドの製造方法。

3. 下記一般式Ⅲ：



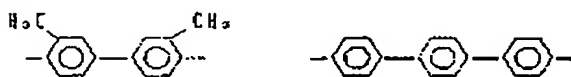
(式中R<sub>1</sub>は下記の構造式：



で表される基よりなる群から選択した4個の有機基を示す)で表されるテトラカルボン酸二無水物と、下記一般式Ⅴ：

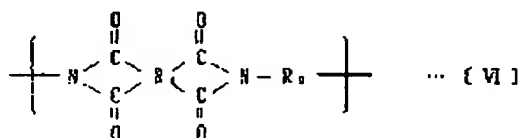


(式中R<sub>2</sub>は下記の構造式：



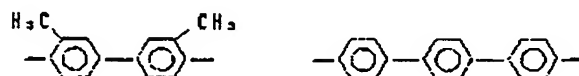
で表される基よりなる群から選択した2個の有機基を示す)で表されるジアミンを反応させることを特徴とする請求項3記載の含フッ素ポリイミドの製造方法。

3. 下記一般式Ⅵ：



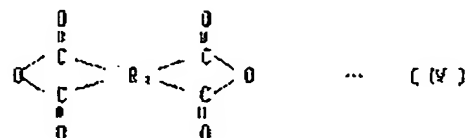
(式中R<sub>1</sub>は以下の一般式から選ばれた4個の

で表される基よりなる群から選択した4個の有機基を示す。また式中R<sub>2</sub>は下記の構造式：



で表される基よりなる群から選択した2個の有機基を示す)で表される繰返し単位を持つことを特徴とする含フッ素ポリイミド。

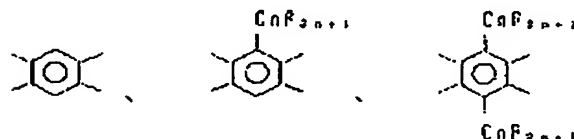
4. 下記一般式Ⅳ：



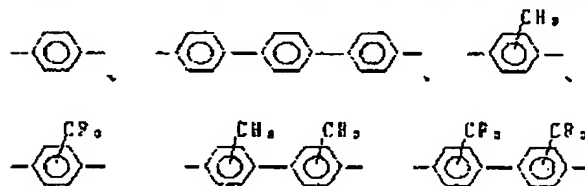
(式中R<sub>1</sub>は下記の構造式：



有機基(nは1~3の整数を示す)：

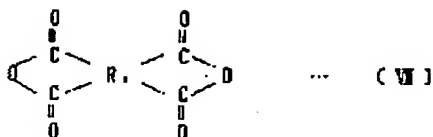


R<sub>2</sub>は以下の一般式から選ばれた2個の有機基：

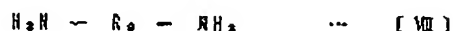


を示すが、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の少なくとも一方にフッ素含有置換基を有する)で表される繰返し単位を含有していることを特徴とする含フッ素ポリイミド。

6. 下記一般式Ⅶ：



で表されるテトラカルボン酸二無水物と、下記一般式Ⅷ：



(上記各式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は請求項5に記載の式Ⅵと同義である)で表されるジアミンとを反応させることを特徴とする請求項5記載の含フッ素ポリイミドの製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は誘電率、屈折率、及び熱膨張率の小さい含フッ素ポリイミド及びその製造方法に関する。

#### 〔従来の技術〕

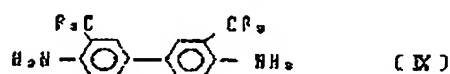
ポリイミドは種々の有機ポリマーの中で耐熱

(Letters)、第24巻、第249頁(1986)に示されているようにエポキシ樹脂の硬化剤に多フッ素置換基を導入することにより、これまでのエポキシ樹脂の中で最も低い誘電率を達成している。また特開昭61-44089号公報で示されているように、屈折率においても多フッ素置換基を導入することにより、これまでのエポキシ樹脂の中で最も低い屈折率を達成している。このようにポリイミド骨格を剛直構造にし、フッ素置換基を導入することにより、熱膨張係数、誘電率、屈折率の低減が期待できる。

しかしながら、これまでに剛直構造のポリイミドにフッ素置換基を導入して、低誘電率、低屈折率、低熱膨張係数を達成したという報告はない。

また、特開昭60-250031号公報には2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルの異性体であり、下記の分子構造Ⅸ：

性にあるため、宇宙、航空分野から電子通信分野まで幅広く使われ始めている。特に最近では、単に耐熱性に優れているだけでなく、用途に応じて種々の性能を合せ持つことが期待されている。例えばプリント板や、LSI用の回路絶縁膜などでは、熱膨張係数、誘電率が小さいことが期待され、光通信関係特に光導波路のクラッド材には屈折率が小さいことが期待されている。また、安定な物性値を保つには、吸水率の小さなことが必要である。しかしながら、これらの性能に充分満足のいくポリイミドは得られていない。これらのポリイミドを得るためには、ポリイミドの主鎖をできる限り剛直構造にして低熱膨張性を発現させ、更にモノマーであるテトラカルボン酸二無水物又はジアミンに低誘電率性、低屈折率性を発現する置換基を導入する方法が考えられる。例えばエポキシ樹脂においては、ジャーナル オブ ポリマー サイエンス (Journal of Polymer Science) のパート (Part) C、ポリマー レターズ (Polymer



を有する3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを用いた材料の熱膨張率が非常に小さく、かつ機械強度や弾性率が格段に大きいために低熱膨張性材料として適用可能であることが示されている。しかし、本発明と同一の材料の合成法、及び熱膨張率、誘電率、屈折率、熱分解温度の物性値は全く報告されていない。更に、本発明者らが検討を行った結果、本発明による2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを用いたフッ素化ポリイミドは特開昭60-250031号の発明の詳細な説明に記載されている3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを用いた場合と比較して重合度が高く、機械的強度が非常に大きいことを明らかにした。これは2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルが3,3'-ビス

(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルと比較してトリフルオロメチル基がアミノ基のメタ位にあり、これによりジアミンと酸二無水物の反応性が向上したためである。

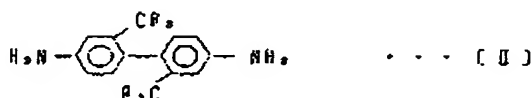
また、特開昭62-280257号公報や特開昭61-176198号公報等には本発明の一部と同一の分子構造を有する材料がモジュール用配線基板や低粘度ワニスとして適用可能であることが示されているがその材料の熱膨張率、誘電率、熱分解温度の値は全く報告されていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

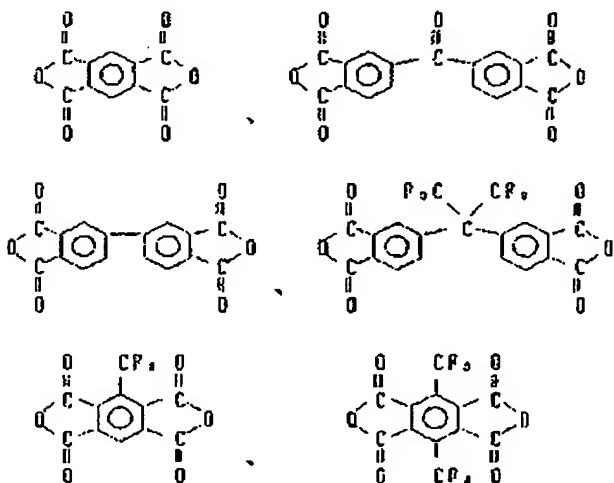
本発明の目的は従来のポリイミドでは有していなかった低熱膨張係数、低誘電率、低屈折率を有するポリイミド及びその製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

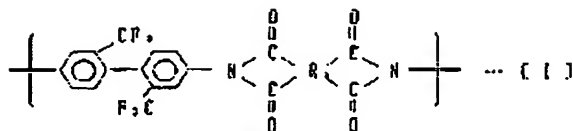
本発明を要説すれば、本発明の第1の発明は含フッ素ポリイミドに関する発明であって、下記一般式Ⅰ：



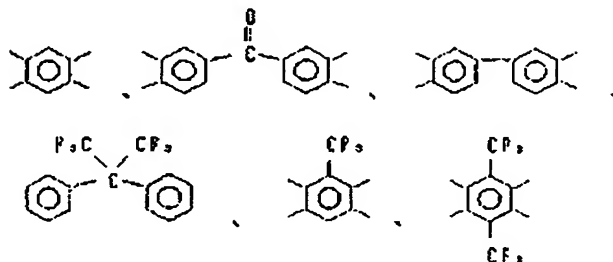
で表される2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルと、下記の構造式：



で表されるテトラカルボン酸二無水物よりなる



(式中Rは下記の構造式：

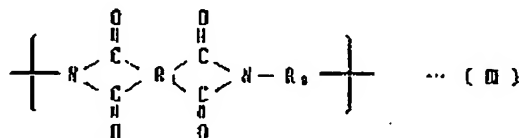


で表される基よりなる群から選択した4価の有機基を示す)で表される繰返し単位を持つことを特徴とする。

また、本発明の第2の発明は第1の発明の含フッ素ポリイミドの製造方法に関する発明であって、下記構造式Ⅱ：

群から選択したテトラカルボン酸二無水物とを反応させることを特徴とする。

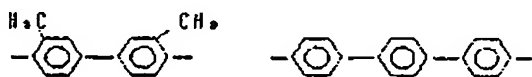
更に本発明の第3の発明は他の含フッ素ポリイミドに関する発明であって、下記一般式Ⅲ：



(式中R<sub>2</sub>は下記の構造式：

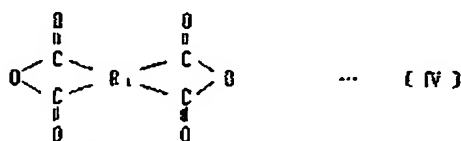


で表される基よりなる群から選択した4価の有機基を示す。また式中R<sub>2</sub>は下記の構造式：

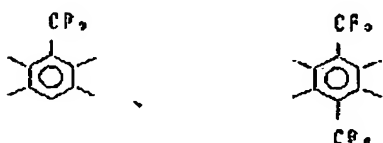


で表される基よりなる群から選択した2個の有機基を示す)で表される繰返し単位を持つことを特徴とする。

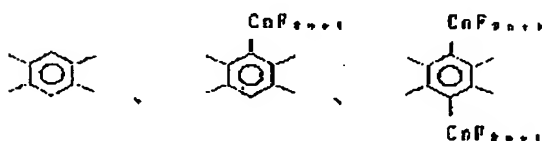
更にまた、本発明の第4の発明は、第3の発明の含フッ素ポリイミドの製造方法に関する発明であって、下記一般式IV:



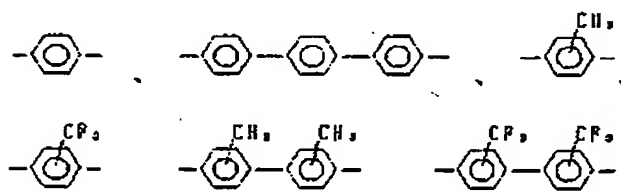
(式中R<sub>1</sub>は下記の構造式:



で表される基よりなる群から選択した4個の有機基を示す)で表されるテトラカルボン酸二無水物と、下記一般式V:



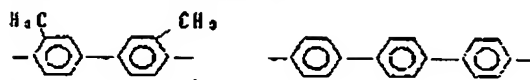
R<sub>2</sub>は以下の一般式から選ばれた2個の有機基:



を示すが、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の少なくとも一方にフッ素含有置換基を有する)で表される繰返し単位を含むことを特徴とする。

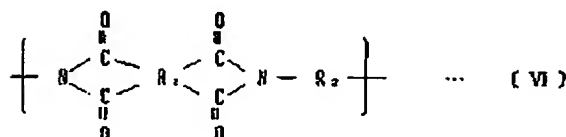
そしてまた、本発明の第6の発明は、第5の発明の含フッ素ポリイミドの製造方法に関する発明であって、下記一般式VI:

(式中R<sub>1</sub>は下記の構造式:

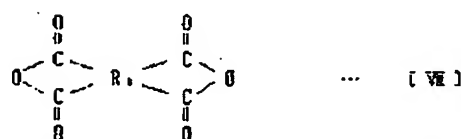


で表される基よりなる群から選択した2個の有機基を示す)で表されるジアミンを反応させることを特徴とする。

そして、本発明の第5の発明は他の含フッ素ポリイミドに関する発明であって、下記一般式VI:



(式中、R<sub>1</sub>は以下の一般式から選ばれた4個の有機基(nは1~3の整数を示す):



で表されるテトラカルボン酸二無水物と、下記一般式VIII:



(上記各式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は上記第5の発明における式VIと同様である)で表されるジアミンとを反応させることを特徴とする。

本発明者らは、フッ素化ポリイミドの分子構造について種々検討し、酸無水物やジアミンにフッ素化アルキル基を導入することにより誘電率、屈折率、吸水率とも従来のポリイミドに比較して小さいポリイミドが得られることを明らかにした。

本発明に用いるジアミンとしては2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアニリノピフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアニリノピフ



エニル、4,4'-ジアミノ-N-メチルフェニル等が挙げられる。この中で2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルの製造方法は、例えば日本化学会誌、第3号、第675~678頁(1972)に記載されている。また、本発明に用いるテトラカルボン酸二無水物としてはピロメリット酸無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物、トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、1,4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸二無水物、ヘプタフルオロプロピルピロメリット酸二無水物等が挙げられる。この中でピロメリット酸のベンゼン環にフルオロアルキル基を導入した含フッ素酸二無水物であるトリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリ

ット酸二無水物、1,4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸二無水物、ペンタフルオロプロピルピロメリット酸二無水物等の製造方法は特開昭63-185056号明細書に記載されている。これらのジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させることによりポリアミック酸を製造する。

反応条件は通常のポリアミック酸の重合条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。

次に得られたポリアミック酸のイミド化によるポリイミドの合成であるが、これも通常のポリイミドの合成法が使用できる。

#### (実施例)

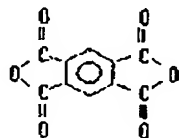
以下実施例により本発明の含フッ素ポリイミド及びその製造方法について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

イミド化の確認は赤外吸収スペクトルにおけ

るカルボニル基の対称及び非対称伸縮振動による特性吸収から行った。また、下記各例中、誘電率は1kHzでの値であり、屈折率はナトリウムD線の波長(589.6nm)での値(20℃)である。熱分解温度、ガラス転移温度は窒素気流下10℃/分の昇温速度で測定した。熱膨張率は実施例1記載の条件で加熱製造したフィルムを熱機械試験機に取付けて5℃/分の昇温速度で値を求めた。

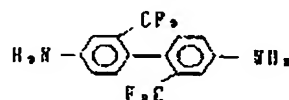
#### 実施例1

三角フラスコに以下の構造式を持つピロメリット酸二無水物



4.36g(20.0mmol)と以下の構造式で示される2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,

#### 4'-ジアミノビフェニル

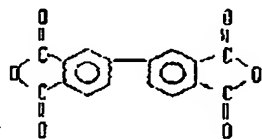


8.40g(20.0mmol)、及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMA)100gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、窒素で3日間かくはんし、ポリアミック酸のDMA溶液を得た。この溶液の粘度は約80ポアズであった。このものをアルミ板上にスピンコーティングし、窒素雰囲気下で70℃で2時間、180℃で1時間、250℃で30分、更に350℃で1時間で加熱キュアした。このアルミ板を10% HCl水溶液に浸し、アルミ板を溶解してポリイミドフィルムが得られた。この赤外吸収スペクトルを測定するとイミド基に特有の吸収が1740及び1790cm<sup>-1</sup>に現れ、イミド化が完全に進行したことが確認できた。このものの熱分解温

度は810℃、ガラス転移温度は365℃、誘電率は3.2、屈折率は1.65、熱膨張係数は $3.2 \times 10^{-5}$  (℃<sup>-1</sup>)であった。

#### 実施例2

実施例1におけるピロメリット酸二無水物を以下の構造式で示された3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物



5.88g (20.0 mmol) に置き換えて、実施例1と同様に行った。合成したポリイミドの特性を他の例と共に後記表1に示す。

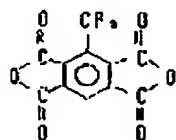
#### 実施例3

実施例1におけるピロメリット酸二無水物を以下の構造式で示される3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

性を表1に示す。

#### 実施例5

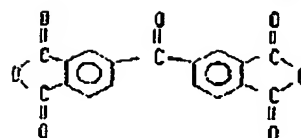
実施例1におけるピロメリット酸二無水物を以下の構造式で示されるトリフルオロメチルピロメリット酸二無水物



5.72g (20.0 mmol) に置き換えて、実施例1と同様に行った。合成したポリイミドの特性を表1に示す。

#### 実施例6

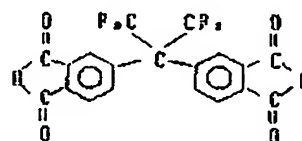
実施例1におけるピロメリット酸二無水物を以下の構造式で示される1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物



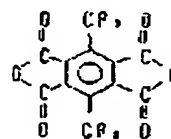
8.44g (20.0 mmol) に置き換えて、実施例1と同様に行った。合成したポリイミドの特性を表1に示す。

#### 実施例4

実施例1におけるピロメリット酸二無水物を以下の構造式で示される2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物



8.88g (20.0 mmol) に置き換えて、実施例1と同様に行った。合成したポリイミドの特性

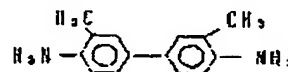


7.08g (20.0 mmol) に置き換えて、実施例1と同様に行った。合成したポリイミドの特性を表1に示す。

#### 実施例7

実施例1におけるピロメリット酸二無水物をトリフルオロメチルピロメリット酸二無水物

5.72g (20.0 mmol) に置き換え、また実施例1における2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを以下の構造式で示される3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル



4.25 g (20.0 mmol) に置き換えて、実施例 1 と同様に行った。合成したポリイミドの特性を表 1 に示す。

#### 実施例 8

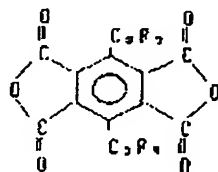
実施例 1 におけるピロメリット酸二無水物をトリフルオロメチルピロメリット酸二無水物 5.72 g (20.0 mmol) に置き換え、また実施例 1 における 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを以下の構造式で示される 4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル



5.21 g (20.0 mmol) に置き換えて、実施例 1 と同様に行った。合成したポリイミドの特性を表 1 に示す。

#### 実施例 9

実施例 1 におけるピロメリット酸二無水物を 1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物 7.08 g (20.0 mmol) に置き換え、また実施例 1 における 2,2'-ビス(トリフルオ



11.08 g (20.0 mmol) に置き換えて、実施例 1 と同様に行った。合成したポリイミドの特性を表 1 に示す。

#### 実施例 12

実施例 1 におけるピロメリット酸二無水物を 1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物 7.08 g (20.0 mmol) に置き換え、また実施例 1 における 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを以下の構造式で示される p-フェニレンジアミン



2.16 g (20.0 mmol) に置き換えて、実施

例 1 と同様に行った。合成したポリイミドの特性を表 1 に示す。

#### 実施例 10

実施例 1 におけるピロメリット酸二無水物を 1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物 7.08 g (20.0 mmol) に置き換え、また実施例 1 における 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを 4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル 5.21 g (20.0 mmol) に置き換えて、実施例 1 と同様に行った。合成したポリイミドの特性を表 1 に示す。

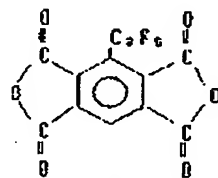
#### 実施例 11

実施例 1 におけるピロメリット酸二無水物を以下の構造式で示される 1,4-ジ(ヘプタフルオロプロピル)ピロメリット酸二無水物

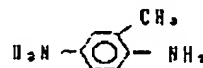
例 1 と同様に行った。合成したポリイミドの特性を表 1 に示す。

#### 実施例 13

実施例 1 におけるピロメリット酸二無水物を以下の構造式で示されるペンタフルオロエチルピロメリット酸二無水物



6.72 g (20.0 mmol) に置き換え、また実施例 1 における 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを以下の構造式で示される 2,5-ジアミノトルエン



2.44 g (20.0 mmol) に置き換えて、実施例 1 と同様に行った。合成したポリイミドの特性

性を表1に示す。

#### 比較例1

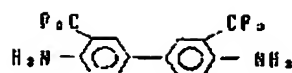
実施例1と同様の方法を用いて3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを等モルずつ用いて市販ポリイミド(商品名 ユービレックス)と同等のポリイミドフィルムを得た。このものの特性を表1に示す。

#### 比較例2

実施例1と同様の方法を用いて3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを等モルずつ用いてポリイミドを得た。このものの特性を表1に示す。

#### 比較例3

実施例1と同様の方法によりピロメリット酸二無水物4.35g(20.0mmol)と以下の構造式で示された3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル



6.40g(20.0mmol)を用いてポリアミク酸のDMA溶液を得た。このものの粘度は低く、また加熱キュア後のポリイミドは機械的強度が著しく小さかった。そのため、誘電率、屈折率、及び熱膨張率の測定は不可能であった。

#### 比較例4

比較例3におけるピロメリット酸二無水物を2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物0.88g(20.0mmol)に置き換えて、比較例3と同様に行った。ポリアミク酸のDMA溶液の粘度は低く、また加熱キュア後のポリイミドは機械的強度が著しく小さかった。そのため、誘電率、屈折率、及び熱膨張率の測定は不可能であった。

これらの結果から、本発明の含フッ素ポリイミドは従来のものと比較して、低誘電率、低屈折率である。また酸無水物を交えることにより

熱膨張係数を突えることができることが明らかとなった。

表 1 フッ素化ポリイミドの特性

実施例	試 料 名	ジ ア ミ ン	融 点 (°C)	熱分解温度 (10%減)	誘電率 (1kHz)	体積率	熱膨張率 (°C <sup>-1</sup> )
実施例 1	ビロメリット酸二無水物	2,2'-ビス (トリフルオロメチル) -4,4'-ジアニソビフェニル	1740, 1790	610	3.2	1.65	$8.3 \times 10^{-6}$
実施例 2	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物		1735, 1705	600	3.3	1.59	$9.0 \times 10^{-6}$
実施例 3	3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物		1730, 1700	555	3.4	1.57	$4.9 \times 10^{-6}$
実施例 4	2,2'-ビス (3,4'-ジカルボキシフェニル) -ヘキサフルオロプロパン二無水物		1740, 1790	569	2.8	1.56	$5.6 \times 10^{-6}$
実施例 5	トリフルオロメチルビロメリット酸二無水物		1740, 1790	584	2.8	1.49	$2.7 \times 10^{-6}$
実施例 6	1,4-ジ (トリフルオロメチル) ビロメリット酸二無水物		1745, 1790	493	2.6	1.50	$5.4 \times 10^{-6}$
実施例 7	トリフルオロメチルビロメリット酸二無水物	3,3'-ジメチル-4,4'-ジアニソビフェニル	1740, 1790	542	2.9	1.71	$4.7 \times 10^{-6}$
実施例 8	トリフルオロメチルビロメリット酸二無水物	4,4'-ジアニソロ-4-チルフェニル	1735, 1793	564	3.0	1.81	$1.2 \times 10^{-6}$
実施例 9	1,4-ジ (トリフルオロメチル) ビロメリット酸二無水物	3,3'-ジメチル-4,4'-ジアニソビフェニル	1740, 1790	485	2.8	1.99	$1.7 \times 10^{-6}$
実施例 10	1,4-ジ (トリフルオロメチル) ビロメリット酸二無水物	4,4'-ジアニソロ-4-チルフェニル	1735, 1780	492	2.9	1.64	$6.0 \times 10^{-6}$
実施例 11	1,4-ジ (ヘキサフルオロプロピル) ビロメリット酸二無水物	2,2'-ビス (トリフルオロメチル) -4,4'-ジアニソビフェニル	1740, 1790	478	2.5	1.47	$6.5 \times 10^{-6}$
実施例 12	1,4-ジ (トリフルオロメチル) ビロメリット酸二無水物	p-フェニレンジアミン	1725, 1785	498	2.8	1.52	$5.4 \times 10^{-6}$
実施例 13	ペンタフルオロエチルビロメリット酸二無水物	2,5-ジアニソトルエン	1740, 1790	434	3.0	1.60	$7.3 \times 10^{-6}$
比較例 1	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物	4,4'-ジアニソロ-4-チルフェニル	1740, 1790	530	3.4	1.76	$5.2 \times 10^{-6}$
比較例 2	3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物		1720, 1780	546	3.5	1.78	$5.5 \times 10^{-6}$
比較例 3	ビロメリット酸二無水物	3,3'-ビス (トリフルオロメチル) -4,4'-ジアニソビフェニル	1740, 1790	572	-	-	-
比較例 4	2,2'-ビス (3,4'-ジカルボキシフェニル) -ヘキサフルオロプロパン二無水物		1740, 1790	545	-	-	-

## ( 発 明 の 効 果 )

以上説明したように、本発明の含フッ素ポリイミドは、従来のビロメリット酸二無水物を用いたポリイミドに比較し低誘電率、低屈折率かつ熱膨張係数を要えられる利点があるため、プリント板、LSI用の層間絶縁膜、光導波路用材料等への適用が可能である。

特許出願人 日本電信電話株式会社  
 代理人 中 本 宏  
 同 井 上 昭  
 同 吉 崎 桂

第1頁の続き

優先権主張

⑧平1(1989)3月24日⑧日本(JP)⑧特願 平1-70495

⑧平1(1989)4月3日⑧日本(JP)⑧特願 平1-81604

⑧平1(1989)5月11日⑧日本(JP)⑧特願 平1-116085

⑨発明者

西 史 郎 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式  
会社内